

BEST AVAILABLE COPY

(The English Partial translation of Japanese Laid-open Patent Publication No. 54-75157)

- (11) Japanese Laid-open Patent Publication No. 54-75157
- (43)Laid-open publication date: June 15, 1979
- (21) Japanese patent application No. 52-141310
- (22) Filing date: November 25, 1977
- (54) Title of the Invention

A WATER TREATMENT METHOD

- (72) Inventor: Yoshinobu KOKUSHO
- (71)Applicant: Dokai Chemical Industries Co., Ltd.

2.CLAIMS

- 1. A water treatment method comprising the steps of treating an aqueous solution of an alkali silicate with an H type cation exchange resin to obtain silica gel, adding the silica sol to water to be treated in the presence of a metal ion, and aggregating a suspended product contained in the water.
- 2. The water treatment method according to claim 1, wherein treating the aqueous solution of an alkali silicate with the H type cation exchange resin is a treatment for removing an alkali metal component contained in the aqueous solution of an alkali silicate through ion exchange by passing the aqueous solution of an alkali silicate through an H type cation exchange resin packed bed.
- 3. The water treatment method according to claim 1, wherein the aqueous solution of an alkali silicate is an aqueous solution of sodium silicate.
- 4. The water treatment method according to claim 1, wherein the metal ion is a metal ion having a valence of 1 to 3.
- 5. The water treatment method according to claim 1, wherein means of making the metal ion existent is to add at least one metal salt selected from a water-soluble metal chloride, sulfate and carbonate.
- 6. The water treatment method according to claim 1, 4 or 5,

wherein the metal ion is at least one metal ion selected from Mn, K, Mg and Ca.

7. The water treatment method according to claim 1, wherein a metal salt is added to the silica sol and the pH of the silica sol is set to 6 to 8.

(9日本国特許庁(JP)

印特許出願公開

⑩公開特許公報 (A)

昭54—75157

60Int. Cl.2 C 02 B · 1/20

60日本分類 識別記号 91 C 0

❸公開 昭和54年(1979)6月15日 庁内整理番号 6939-4D

B 01 D 21/01 #

91 C 9

6770-4D 発明の数 6921-4D

5/02 C 02 C

13(9) B 91 CDR 102

6921-4D

審査請求 未請求

(全 6 頁)

69水処理方法

20特

昭52—141310

昭52(1977)11月25日 22H 願

明者 国生義信 個発

北九州市若松区赤島町17番10号

⑪出 願 人 洞海化学工業株式会社

北九州市若松区北湊町13番1号

00代 理 人 弁理士 髙橋政博

1, 强明の名称

. فند برد

水処理方法

2.特許請求の範囲

1.ケイ酸アルカリ水器被を日型の降イオン交換 出脂で処理して得られたシリカゾルを金料イ オンの存在下に、これを被処理水に添加し、 該被処理水中の歴海物質を凝集せしめる水処 理方法。

- 2ヶイ酸アルカリ水格数をH型の陽イオン交換 街服で処理することが、ケイ殿アルカリ水浴 放を見型の陽イオン交換樹脂充填圏に通して、 ケイ酸アルカリ水溶放中のアルカリ金属分を イオン交換除去する処理である特許請求の城 題(1)の水・処塊方法。・
- 3.ケイ酸アルカリ水粉般がケイ酸ソーダ水格能 てある特許請求の範囲(1)の水処理方法。
- 4.金属イオンが1価から3価の金属イオンであ る 特許 請求の範囲(1)の水処理方法。

- 塩化物、硫酸塩、炭酸塩ある内から選ばれた 少なくとも一種の金属塩を添加するもので好 許請求の範囲(1)の水処理方法。
- 6. 金属イオンが Ha, E, Mg, Ca から遺ばれた少 なくとも一種の金銭イオンである特許請求の 範囲(1)、4)又は5)の水処理方法。
- 7. シリカゾルに金属塩を添加し且つシリカゾル の月を6~8 にする特許請求の範囲(1)の水処 理方法。

玉葉明の詳細な説明

本髡明は水処理方法、特に斧水処理方法に関 し、具体的には水中の懸濁物質(以下88成分 という)を要集沈殿させる方法に関するもので ある。水中のBB成分を飲去する方法として、 原水に硫酸パンド、カリ明はん、アンモニウム 明ばん、硫酸銅一鉄、硫酸第二鉄、塩化コッパ ラス、アルミン駅ナトリウム毎の凝集剤を成加 する方法が行われている。そして上配模集列の みの在入では、報加益を増しても効果が上らな

尚、シリカンルは、かなりの硬集作用がある ので凝集剤としても使用できる。

好を及ぼすことがなく且つ要集効果が大きいシ

・リカンルが採用されている。シリカンルは、こ

れがグル化する過程でBS欧分を取り込んだり

吸贈したりして、SS皮分の抗股を促進するも

のである。・

そして、からる農業作用を返やかに行う為には、グル化時間が短いものを採用しなければな らない。一般にゲル化時間が短かいシリカゾル は活性度が高い。又ゲル化時間が長いものは活 性皮が低いと言われている。

一方、シリカゾルは、従来得択したケイ収ソ。-が水路放と硫酸又は塩素を反応せしめて作られ ている。しかしながら硫酸と反応させる硫酸法 は製造上ケイ酸ソーダ水溶放を振めて輝くして おかねばたらず。 得られたシリカソルのゲル化 時間も常確で約18時間と長い。従つて、との まゝいきまり使用しては活性皮が低いので、役 られたシリカゾルを約2~4時間要坐し、ゲル 化しゃすい状態にした後、使用する必要がある。 一方塩素と反応させる塩素法は、得られたシリ カンルのグル化等間が常温で約0.33時間と極 めて短く、製造の連牲で一部グル化が始まり、 一旦ゲル化したものは、要集作用が無くなるし、 グル化が製造装置内で起とると装置が閉路され、 無戒を停止しなければならない。 更に、シリカ. ゾルのゲル化時間は温度上昇に従つて短くまる ことが知られてかり、今期若しくは無冷地で使 用するシリカゾルは、常備でも比較的ゲル化時 間が短いもの、又、夏期若しくは、温暖地で使

土

用するシリカンルは常温でも比較的ゲル化時間が長いものが必要である。しかしたがら、上上で時間が短か過ぎ取扱いが不便であったり、で変にないない。長時間の養生を必要とするの欠点の他季がや地域によっては温いによるゲル化時間の変化により使用できないと思いなかられても、とれが広く使用されるまでには到らなかった。

本発明者は以上のことからシリカンルのゲル化時間を自由にコントロールできるような水低理方法について研究を重ねた結果、特定方法により得られたシリカンルを特定の方法により後低速水に添加することにより、その目的が達成されることを見出し、本発明を提供する。

本発明は、ケイ酸アルカリ水溶液を単型の帰 イオン交換機能で処理して得られたシリカゾル を全級イオンの存在下に、これを被処理水に設 加し、該被処理水中の88成分を要集せしめる

水処理方法にある。

本発明は、まずケイ限アルカリ水格飲を日型の降イオン交換機器で処理し、ゲル化時間を組織を長い安定したシリカゾルを得、これに全場拡又はその水部装を話加し、ゲル化時間を選定低くして被処理水の液温に適した好ましいゲル化時間を有するシリカゾルを得、これを被処選水に鍛加して、良好に88歳分を提集せしめるものである。

本発明のケイ酸アルカリ水溶板は、ケイ酸ソーデ、ケイ酸カリ、ケイ酸リテウム等のケイ設アルカリ金属塩水溶散が使用でき、との内コスト面からケイ酸ソーダ水溶液を使用することが好ましい。

又、ケイ酸アルカリ水溶散の 810 s/MaO モル比(M: アルカリ金属) はいかなるモル比のものも採用し得るがイオン交換組脂のイオン交換 魚組を小さくし、可使用時間を長くして製造コストを下げる点から見ると、 MaO 分が少ない、即ち 810 s/MsO モル比の大きいものが好ましい。 とのケイ限アルカリ水格根をイオン交換構施 で処理するには、具体的にはB担の関イオン交 扱端船充填層に該ケイ酸アルカリ水格板を通す ことにより達成される。

からる場合、ケイ酸アルカリ水蒜族がイオン 交換機能充填層を良好に通過するようにする為。 ケイ殴アルカリ水器放はその粘度が 1.3 6 セン チポイズ(150)以下になる様な機能化して おくことが好ましい。 例えば、市販の3号水ガ ラス (SiOs 級度 2 8 ~ 5 0 wt%、 MaOs 長度 9 - 1 0 wt% のケイ酸ソーダ水路板)を使用す る場合、これを約10倍以上に稽訳して使用す る。そして、得ようとする鼓鹿のシリカゾルに 従つて、上記範囲内において、遺食得収の程度 を変更するととができる。もつとも3号水ガラ ス以外の水ガラス例えば1号、2号、4号の水 ガラスを使用する場合、上記のような帯釈程度 と異なる。とのように使用する水ガラスの 810x/8220 モル比が異なっても、 810x 後度が 5 0 8/8 以下、 Haso 投収が 5 0 8/8 以下のケ、 特別昭54-75157(8) イ酸ソーダ水溶放を使用すればその故の粘性が 良好な粘度範囲に保たれ良好にイオン交換処理 することができる。

又上述したようにケイ酸アルカリ水器飲め設度は得られるシリカゾルの機変とも関係するととから、安定なシリカゾルを得るには、 810a 数度が 4.0 8/4 以下のケイ酸アルカリ水器被 を使用することが好ましい。

使用するB型の陽イオン交換機器は、強硬型のB型陽イオン交換機器を使用することが好ましい。例えば市販のオルガノ社製IR -12 GB, 住友化学工業社製デュライトに - 2 0 の又は三変化成工場社製のダイヤイン B R - 1 B イオン交換器をB型にして用いることができる。 このようにイオン交換機器で処理して、シリカゾル

得られたシリカブルは、その段皮にもよるが、 グル化時間が常復で20~120日である。と のシリカブルは400~50の程度雰囲気で使 用されることが多く、からる袋皮制器で約20~

4 0 日のグル化時間を有するものであれば完かであり、とのような性質を有するためには、
510 z は皮が 1 0 ~ 4 0 8/1 程度のシリカソル
が好ましい。とのようにして得られたシリカソル
ルが好ましい。とのようにして得られたシリカ
ソルを金銭イオンの存在では被処理水にに繰りたい。
るわけであるが、例えば得られたシリカノルに
自を短かくする。このゲル化時間は使用する強
関条件に合わし通査変化させこれを被処理なの程
級加するととができる。ゲル化時間の短線の程

本発明の存在させる金銭イオンは一応全ての金銭イオンが使用されるが、金銭イオンの価数が高いとこれを数加した場合、シリカゾルのゲル化が急速に進み、好ましいゲル化時間にコントロールすることがむずかしくなる。 従つて、1 価~3 値の金銭イオンを採用することが好ま

世は、 添加する金肉塩の種類や添加魚による。

又、からる金属塩を浄水処理に用いるシリカ

ソルに群加する場合、からる金属イオンが万が一にも浄水処理水に混入し、人体に騒影響を及付す 異れがない様に、1~3個の金属イオンの内でも人体に悪影響を及付すことがない金属イオンを採用することが好ましい。従つて、 Na。 Eのようなアルカリ金属イオンや、 Ca。Ng のようなアルカリ土顔金属のイオンを採用することが時に好ました。

このような金属イオンを存在させるためには、 前述したように金属塩を添加する。

又金属塩は、シリカンルにとれを銀加した場合、シリカソル中に均一に分飲するようなもの及び良好に反応するものを採用することが好ましく、その為には、水溶性の塩であることが好ましい。従つて、一般に塩化物、硫酸塩、炭酸塩等の内水溶性のものが使用される。

これらのことから金属塩として Mag80g, MagCOg, MagCOg, MagCOg, MagCOg, MagCOg, MggOg, MggCOg)a, Mgg(ClOg)a, Mg(ClOg)a, Mg(ClOg)a, Mg(ClOg)aを採用することが特に好ましい。金

4

特別昭54-75157(4

NA - 60 - 100 M 4- 0- 100 RS

透度15~160

•									
, Ro	1.	. 2	3.	4	5	. 6	7	8	9
シリカゾル1 4 当り の部が量(ミリモル) 810。最度 8/6	13.5	35.0	665	123.8	132.0	155 <i>A</i>	192	247	351
2 4 .	分. 43.4	1 63	分 12.5	10,5	- 分	8.0	9	#	-#
. 1 2	_	227.0	67.0	260	-	19.0	-	-	_
8			-	185.0	75.0	40.0	25.0	20.0	15.0

表 · 3

34.60 。 磁加 グル化時間

遇度5~6'0

No	1 1	2	3	4	5	6	7	8	9
シリカンA-18当り の部加強(ミリモA) 810。 資度 8/8	13.5	350	66.5	123,8	152.0	155,4	192	247	35
·2 4	93.0°	44.5	2 5.5	162	9	120	- 9	# -	9
1 2	. 1	386.0	1320	58.0	-	47.0	-	-	-
8	-	-	4218.0	1380.0	192	1240	76	68	44

の 810s 設定及び使用時の強度状態でゲル化時間をどの程度に設定するかで適宜変わる。

とれは、本発明がとれらの要因を確々変化させた場合のグル化時間を装1~5 に示したことからも明らかである。

. Na-DD 300 Maria

Na.1804 読加 ゲル化時間 · .

据配 25-26℃

No.	1	2	3	4	5
シリカンル1 8当りの 新加量 (オリモル) SiOa 経度 タ/8	1 5.5	3 5. O	6-6.5	123.8	1 55.4
2 4	12.49	6.5 5)	5.69	3.5%	2.55
1 2	4200	300	20.0	13.0	· 8.5
8 .	÷]	275.0	420	21.6	17.5

NeCl 添加 ゲル化時間

8102=2489/8 一定

No.	1	2 .	3	4	5	6.	7	8
シリカブル18省b の舒加量(ミリモル) 選度 0	1 1.1	22.0	43,1	44.6	111.7	221.9	420.5	5957
25-26	30 ⁹	2159	125	9.\$	75	2 27	a.6	0. 3分
15~16	85	49	37	55.6	16	10	8.5	4.0
5 - 6	168	60	50	54	38	21.6	18.7	14.2

赛 5

[] [1]

. No	1 1	1 2	1 3
シリカンル18曲り の前加量(さりゃい) 810。 設度 8/8	1 1.1	220	4,3.1
2 4. 8	. 30 ⁹	2 1	12*
1 2 4	1360	102	50
8. 2		-	160

本発明のシリガソルは、とれ自体最無作用を有するので疑集剤として居いることもでき、その認加量は、被処理水の目B成分の最度及び被処理水の魚により、適宜変化する。又本来の最級補助剤として使用する場合、その低加量は上記妥因の外、凝集剤の添加量により適宜変化する。

尚、聚集相助和として使用する場合、聚集系の程源にもよるが要象制 1 kg 当り 1 0 0 ~ 2 5 0 9 程度添加すれば充分である。

本発明の方法を採用することにより、 簡単な 設備で水処理を行うことができ、本発明のシリ カソルも巡読的に観過することも可能である。

又、本発明の方法は、まず安定なシリカソルを作つてかき、これを水処理場に選び領場で金 段塩を添加して緩集剤又は緩集補助剤とすることができるので立地条件からシリカゾルを作る 段似がない水処理場でも採用し得る。 特別昭54---75157(5) 大化本発明の実施の一例を挙げて説明する。 (Add) 3 分水ガラスを10倍に特択し、810a 後度 が50タノ4のケイ取ソーダ水溶放としこれを 致硬性の陽イオン交換関節(オルガノ社設 IB 120月のイオン交換基を日型にしたものを 用いた)充填層に連続的に通し810a 段度が約 288/4のシリカゾルを得た。

とのシリカンルの形は約2.6で、そのゲル化時間は、温度50~5.40で約8日、2.5~30で約2.5日、1.6~2.40で約3.8日、5~80で約1.55日以上でもつた。次いで、からるシリカンルに NagBO をシリカンル 1.4 当り6.6 ミリモル版加し、更にとれた3.5次ガラスをシリカンル 1.4 当り3.0 モル酸加して、 2.5 数加 2.5 からる PD m の8.8 成分を 1.5 数加 1.5 数 1.5 数

9 p m でもつた。 尚、水和は 2 5 0 でもつた。 寒 胎 例 2 ~ 1 3

実給例1で得られたシリカソルの 8102 級度を値々変化させ、これに都加する金属塩の積類、 抵加量及び実的例1の何水の基度を変えた、シ リカゾルのゲル化時間を開定した結果数6 の結 果を併た。

突進例	シリカ/ルの 810g 養産 (8/4)	金属途の程度	シリカゾル18首 りの全属塩添加 造(ミリモル)	海水の温度	分の化時間(分)
2	24	Nag BO	8	2 5. 5	20分以内
3	2.4	No. 504	68	1 6.0	•
4	24	Nagso.	120	5. 5	•
5	24	NaCE .	22	2 5.5	•
6	24	NaCl	80	160	•
` 7	24	NaC1	320	5.5	•
8	24	Nag SO	6.	2 5.5	30分以内
9	24 .	Neg 80	5 0	1 6.0	≯ ,
10	24	Nag SO	95	5, 5	>
11	12	Nag BO	58	2 5. 5	20分以内
12	12	Mag BO	150	1 6.0	•
. 13	. 12	Meg BO.	240	5. 5	•
14	12	Be 280 4	2.5	2 5. 5	30分以内
15	12	Nag SO	1.24	1 6.0	•
16	12	Nag SO	1 180	5.5	
17	8	Nag BO .	. 90	2 5.5	20分以內
18	8 .	Nag SU 4	260.	160	
19	- 8	Net 80 T	380	5. 5	•
20	8	Nag BO 4.	46	2 5.5	30分以内
21	8	Na 80	200	1 6.0	•
22	8	Hag BO	340	5.5	•

続·槽正。 ·

昭和53年8月9日

符許庁是官

1. 事件の表示

特歐昭 5 2 - 1 4 1 3 1 0 号

2、 婚明の名称 .

水処理方法

3. 福正をする者

事件との関係 特許出版人

. 住 所 北九州市若松区北接町13番1号 ドウがカガクコウギョウ 両海化学工業株式会社

代長者 佚 路 龍太郎

4. 代 坦 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号

氏 名 5.19 福正命令の日付

自発補正

6, 補正の対象

明船台の詳細な説明の棚

7. 補正の内容

(1) 明緻春8頁上から9行目~16行目迄を次の如く補正する。

特朗昭54-75157(6)

『使用する互戯の障イオン交換樹脂としては、縦々の陽イオン 交換樹脂を使用することが出来るが、これらのりら例えば、 フエノールのスルフォン化物をホルマリンと加熱縮合させた フエノールスルフオン酸ーホルムアルデヒド樹脂、ステレン **ベジビニルペンセンを架積剤として影加し、共煮合させたポ** リスチレンースルフオン酸樹脂等から成る強酸性の日型陽イ オン交換樹脂を使用することが好ましい。これらの具体例と、 しては、例えば市反のオルガノ社製アンパーライト IR-120B, 住友化学工業社製ジュオライトロー20。 三菱化成工祭社製 ダイヤイオンBE - 1 Bなどが挙げられ、これらは何れもイ オン交換基末端部を耳型にした状態で使用する。

そして、かかるイオン交換樹脂でケイ酸アルカリ水酸液を 処理してシリカンルを得る。」

- ② 明細書16頁実施例1の前に「尚、以下の実施例における極 度の御宅法は、社団法人 日本工業用水協会器「工業用水便短」 240質に記載されたジャーテスト法によつた。」を挿入する。
- ② 明顯書17頁2行目~7行目及び18頁長6を次の如く訂正 する。

「突施例 2~13

実施例1で得られたシリカゾルの 8i0g 設定及びとれて終

加する金原塩の積燥、添加量を変え、積々の温度と88成分 を含む何水の処理をした約果を摂らに示す。」

	シリカゾルで 810g 最度 (%)	田 塩 色質性の	シリカンル1 と 当りの金銭塩 添加量 (3リシン)	温度	ゲル化 時 間 (分)	被犯型河水 捌 度 (PPS)	処理級の 何水預度 (ppm)
2	24.	Maggo4	, a	2 5, 5	20分以内	2 6. 0	8.7
8	,		68	1 6.0	,	2 8.5	8.9
4		· •	120	5. 5	,	2 4. 0	7. 2
5		HAUL	2 2	2 5. B	,	2 4. 0	7. 6
6	,		8 0	1 6.0		2 6. D	8. 5
7	•		320	5. 6	,	2 5. 7	8. 4
8		Na_804	. 6		30 <i>9</i> 5 EUP3	27.0	8. 0
9	•		5 0	1 6.0		2 8: 5	8. 7
10	,		9 5	5, 6		2 6.5	8. 2
11	1 2		3 8		20分以内	26.5	7. 9
12	•		150	1 6.0		2 6.0	8. 2
13	•	🗼	240	8. 5		. 2 6.5	8. Q
14			2 5	2 5. 5	809 LP	2 7. 0	8. 2
15			124	1 6.0	,	2 7. 2	7. 9
16	•	,	. 180	5. 5	,	2 6. 4	8. 4
17	8		90	2 5. 5	PHILEON	2 7.5	7. 5
18			260	1 6.0	,	2 8.0	8. 2
19	. •	,	. 880	5. 5		2 8. 0	8. 5
20			4 6	2 6. 5 3	0分以内	2 6.5	7. 2
21	•		200	1 6.0		2 6.0	8. 4
22		•	340	5. 8	,	2 6. 3	7. 9
23	2 9. 5	CACLE	10	8.0 2	0分以内	2 6. 3.	7. 6
24	•	MEOLE	10	8.0		2 8.0	9. 0
25		Fools	20 ·	7. 0	6 0 5	3 8. 2	9. 9
26	•	Me (80,) 5	5.7		809	2 8.0	8.0

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.